



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104466097 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410782528. 9

(22) 申请日 2014. 12. 16

(71) 申请人 东莞新能源科技有限公司

地址 523080 广东省东莞市松山湖科技产业
园区

申请人 宁德新能源科技有限公司

(72) 发明人 杨建青 刘坤 郭超

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种电极片及含有该电极片的锂离子电池

(57) 摘要

本申请涉及一种电极片及含有该电极片的锂离子电池。所述电极片包括：集流体、电极膜片和绝缘层；所述电极膜片含有电极活性物质；所述绝缘层中含有莫氏硬度不超过5的固体绝缘填料；所述绝缘层至少覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域。通过设置绝缘层避免集流体的毛刺对隔离膜的刺穿而导致安全问题；所述绝缘层同时具有良好的延展率和传递辊压压力的作用，保证电极片在辊压时外观平整的同时，也保证了电极片在电芯内部具有良好的贴合界面，能够减少充放电过程中的锂离子电池容量损失。

1. 一种电极片,其特征在于,包括:
集流体;
电极膜片,所述电极膜片含有电极活性物质;
绝缘层,所述绝缘层中含有莫氏硬度不超过 5 的固体绝缘填料;
所述绝缘层至少覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域。
2. 根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述电极片中绝缘层的延伸率与电极膜片延伸率差值不大于 0.1%。
3. 根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述绝缘层的延伸率为 0.2%~0.8%。
4. 根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述绝缘层中的固体绝缘填料的质量百分含量为 10%~98%。
5. 根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述固体绝缘填料的中值粒径为 0.5~5 μm 。
6. 根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述固体绝缘材料选自 BaSO₄、CaSiO₃、 γ -Al₂O₃、CaSiO₄、聚四氟乙烯中的至少一种。
7. 根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述绝缘层中含有质量百分含量为 2%~90%的粘结剂。
8. 根据权利要求 7 所述的电极片,其特征在于,所述粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚氨酯、聚丙烯酸钠、丁苯橡胶、聚醚酰亚胺、羧甲基纤维素、丙烯酸酯中的至少一种。
9. 一种锂离子电池,其特征在于,含有权利要求 1-8 任一项所述的电极片中的至少一种。
10. 根据权利要求 9 所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池为卷绕式锂离子电池或叠片式锂离子电池。

一种电极片及含有该电极片的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及一种电极片及含有该电极片的锂离子电池,属于清洁能源领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有容量大、能量密度大、体积小、重量轻和绿色环保等优点,目前已广泛应用于数码电子产品和电动汽车行业中。

[0003] 锂离子电池在生产过程中不可避免涉及膜片分切工序和膜片压实工序。一般集流体为铜箔、铝箔或不锈钢箔,这些金属箔材在分切过程中受本征机械性能和分切设备状态的影响,会在分切处留下金属毛刺等瑕疵。这种金属毛刺如不处理,装配入锂离子电池将导致锂离子电池隔离膜被刺穿,阴极,阳极内短路,最终导致电池因内短路而发热冒烟或起火爆炸等严重后果。另外,膜片在组装到电池前,必须经过膜片压实工序,该压实工序会使膜片整体产生延展。因为材料性质差异,阴极或 / 和阳极膜片、绝缘层覆盖区域的延展如果差异过大会导致膜片褶皱,引起膜片外观不良和电芯内部界面不良。同时,在实际生产的过程中,如果绝缘层的填料硬度过高,在冷压时会使得冷压辊产生疲劳损伤,保养周期很短。

[0004] 本申请公开了一种电极片,所采用的绝缘层在隔离集流体毛刺的同时,在压实工序中展现出良好的延展率,能避免因绝缘层与电极膜片因延展不一致导致的电极膜片褶皱、电极膜片的外观不良以及电芯内部的界面不良,从而有效提高锂离子电池质量。

发明内容

[0005] 根据本申请的一个方面,提供了一种电极片,通过设置在集流体的未涂覆区域的绝缘层避免集流体上的毛刺对隔离膜的刺穿;所述绝缘层同时具有良好的延伸率,保证电极片外观平整的同时保证了电极片在电芯内部具有良好的贴合界面,能够避免锂离子电池在充放电过程中的容量损失。

[0006] 所述电极片,其特征在于,包括:

[0007] 集流体;

[0008] 电极膜片,所述电极膜片含有电极活性物质;

[0009] 绝缘层,所述绝缘层中含有莫氏硬度不超过 5 的固体绝缘填料;

[0010] 所述绝缘层至少覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域。

[0011] 优选地,所述绝缘层覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域和极耳。

[0012] 优选地,所述电极片中绝缘层的延伸率与电极膜片延伸率差值不大于 0.1%。

[0013] 所述绝缘层具有良好的延伸率,并与电极膜片的延伸率相匹配。根据电极膜片的延伸率,优选地,所述绝缘层的延伸率为 0.2%~0.8%。进一步优选地,所述绝缘层的延伸率为 0.25%~0.4%。进一步优选地,所述绝缘层的延伸率为 0.25%~0.38%。

[0014] 优选地,所述电极膜片的延伸率为 0.2%~0.8%。

[0015] 所述电极膜片的延伸率为 0.2%~0.5%;优选地,所述电极膜片的延伸率为 0.3%~0.5%。

[0016] 优选地,所述绝缘层中固体绝缘填料的莫氏硬度范围为 2 ~ 5。进一步优选地,所述绝缘层中固体绝缘填料的莫氏硬度范围为 2 ~ 4.7。进一步优选地,所述绝缘层中固体绝缘填料的莫氏硬度范围为 2 ~ 3。固体绝缘填料的硬度太高时,在压实工序中,固体绝缘材料颗粒不宜产生滑移和破碎,会导致绝缘层的延伸率偏小,与电极膜片的延伸率不匹配,造成电极片不平整。这种电极片用于锂离子电池时,电极片与隔离膜的贴合界面不紧凑,从而影响电池容量等性能。

[0017] 优选地,所述绝缘层中的固体绝缘材料的质量百分含量为 10% ~ 98%。进一步优选地,所述绝缘层中的固体绝缘材料的质量百分含量范围选自 50% ~ 85%。进一步优选地,所述绝缘层中的固体绝缘材料的质量百分含量范围选自 55% ~ 80%。

[0018] 优选地,所述固体绝缘材料的中值粒径为 0.5 ~ 5 μm 。进一步优选地,所述具有电子导电性能的陶瓷材料颗粒的中值粒径为 1 ~ 2 μm 。

[0019] 优选地,所述固体绝缘材料为无机固体绝缘填料和 / 或有机固体绝缘填料。优选地,所述无机固体绝缘填料选自 BaSO_4 、 CaSiO_3 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 、 CaSiO_4 中的至少一种。优选地,所述有机固体绝缘填料选自聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯中的至少一种。

[0020] 进一步优选地,所述固体绝缘材料选自 BaSO_4 、 CaSiO_3 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 、 CaSiO_4 、聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯中的至少一种。

[0021] 进一步优选地,所述固体绝缘材料选自 BaSO_4 、 CaSiO_3 、 $\gamma\text{-AlOOH}$ 、 CaSiO_4 、聚四氟乙烯中的至少一种。

[0022] 所述绝缘层中的固体绝缘材料可通过喷涂、溅射、沉积等涂覆方法,覆盖于在集流体和 / 或电极膜片的表面。

[0023] 优选地,所述绝缘层中含有质量百分含量为 2% ~ 90% 的粘结剂。

[0024] 优选地,所述粘结剂为油性粘结剂和 / 或水性粘结剂。优选地,所述粘结剂选自聚偏氟乙烯粘结剂、丁苯橡胶粘结剂、聚醚酰亚胺粘结剂、聚丙烯酸钠粘结剂、聚四氟乙烯粘结剂、丙烯酸酯粘结剂、羧甲基纤维素粘结剂中的至少一种。进一步优选地,所述粘结剂选自聚偏氟乙烯粘结剂、聚丙烯酸钠粘结剂、丁苯橡胶粘结剂、聚醚酰亚胺粘结剂中的至少一种。所述粘结剂在电解液浸泡下能够保持绝缘层与集流体之间良好的粘结力。

[0025] 优选地,绝缘层通过涂覆方法覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域。所述涂覆方法包括如下步骤:

[0026] a) 将含有固体绝缘材料、粘结剂和溶剂混合均匀,制成浆料;

[0027] b) 将步骤 a) 所得的浆料涂覆于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域和;

[0028] c) 经烘干溶剂、辊压,得到所述电极片。

[0029] 步骤 a) 所得浆料中所述溶剂,根据粘结剂的属性选择。当粘结剂为水性粘结剂时,可选用水性溶剂(如蒸馏水等);当粘结剂为油性粘结剂时,可选用油性溶剂(如 N-甲基吡咯烷酮等)。

[0030] 所述电极片为正极极片和 / 或负极极片。当电极膜片中含有的所述电极活性物质为正极活性物质时,所述电极片为正极极片;当电极膜片中含有的所述电极活性物质为负极活性物质时,所述电极片为负极极片。

[0031] 根据本申请的又一方面,提供一种锂离子电池,其特征在于,含有上述的电极片中的至少一种。

[0032] 优选地,所述锂离子电池为卷绕式锂离子电池或叠片式锂离子电池。

[0033] 本申请能产生的有益效果包括:

[0034] 本申请所述的绝缘层除了起到阻挡膜片毛刺的作用外,在锂离子电池膜片压实工序中,起到传递压辊压力到集流体上的作用,促使膜片区集流体延展与绝缘层集流体延展一致,保证膜片外观的同时保证了膜片在电芯内部具有良好的界面,同时避免锂离子电池容量损失。

附图说明

[0035] 图 1 为本申请一种实施方式的电极片的结构示意图。

[0036] 图 2 为采用本申请电极片的叠片式锂离子电池的电芯结构示意图。

[0037] 图 3 为实施例 3 中锂离子电池容量测试的箱线图。

具体实施方式

[0038] 下面结合附图和实施例详述本发明,但本发明并不局限于这些附图和实施例。

[0039] 如图 1 所示的电极片包括集流体、电极膜片和绝缘层。绝缘层覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域。

[0040] 如图 2 所示,为本申请的电极片应用于叠片式锂离子电池时的电芯结构示意图,包括正极极片、负极极片和隔离膜。电池的正极极片和负极极片均采用本申请所述电极片,绝缘层覆盖于集流体表面未被电极膜片覆盖的区域,并且在绝缘层和电极膜片的交接处,有少许的绝缘层覆盖电极膜片。正极极片的电极膜片中含有正极活性物质,负极极片的电极膜片中含有负极活性物质。

[0041] 通过在集流体表面未被电极膜片覆盖的区域涂覆绝缘层,可以在电极片的辊压过程中避免集流体金属颗粒或者毛刺刺穿隔离膜,造成电池的内短路。本申请中的绝缘层含有具有中值粒径为 $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 的固体绝缘材料和聚合物粘结剂,使得绝缘层具备多孔结构,能够提高对锂离子电池内部电解液的吸收量,采用这种电极片的锂离子电池可具备更高的循环利用效率。同时,由于本申请中的绝缘层采用莫氏硬度不超过 5 的固体绝缘材料,使得绝缘层的延伸率与电极膜片和集流体匹配,得到极片边缘较为平整,制成的电芯界面紧凑,能有效发挥电池容量。

[0042] 实施例 1 电极片的制备

[0043] 正极活性物质浆料的制备:将活性物质磷酸铁锂、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)、导电炭黑混合,经高速搅拌得到分散均匀制成含有正极活性物质的混合物。混合物中,固体成分包含 90wt% 的磷酸铁锂、5wt% 的 PVDF 和 5wt% 的导电炭黑。混合物使用 NMP(N-甲基吡咯烷酮)作为溶剂制成正极活性物质浆料,浆料中固体含量为 40wt%。

[0044] 负极活性物质浆料的制备:将活性物质人造石墨、粘结剂 SBR(丁苯乳胶)、羧甲基纤维素钠和导电炭黑混合,经高速搅拌得到分散均匀制成含有负极活性物质的混合物。混合物中,固体成分包含 95wt% 的人造石墨、1.5wt% 的羧甲基纤维素钠、1.5wt% 的导电炭黑、2wt% 的丁苯乳胶。使用水做溶剂,制成负极活性物质浆料,浆料中固含量为 50wt%。

[0045] 绝缘层浆料的制备:将中值粒径为 $2\mu\text{m}$ 的固体绝缘材料、粘结剂、消泡剂和溶剂按照一定比例混合,经搅拌得到分散均匀制成含有固体绝缘材料的混合浆料,浆料中固含

量为 12.5wt%。

[0046] 电极片的制备:根据本申请的实施方案,分别将正极活性物质浆料、绝缘层浆料按照一定方式涂覆在厚度为 12 μm 的铜箔集流体上,再用辊压机将极片压实,得到正极极片 P1 ~ P3。

[0047] 根据本申请的实施方案,分别将负极活性物质浆料、绝缘层浆料按照一定方式涂覆在 10 μm 的铜箔集流体的两面,再用辊压机将极片压实,得到负极极片 N1 ~ N3。

[0048] 各个电极片的编号与绝缘层中固体绝缘材料种类、在绝缘层中的含量、粘结剂的种类及含量、消泡剂种类及含量,绝缘层浆料中采用的溶剂种类、绝缘层的涂覆方式、绝缘层所得如表 1 所示。

[0049] 延伸率 = (辊压后长度 - 辊压前长度) / 辊压前长度。

[0050] 表 1

[0051]

电极片编号	固体绝缘材料及在绝缘层中的质量百分含量	粘结剂及在绝缘层中的质量百分含量	消泡剂及在绝缘层中的质量百分含量	绝缘层浆料中的溶剂种类	绝缘层延伸率	电极膜片延伸率	绝缘层结构位置
P1	98% γ -AlOOH	2%聚偏氟乙烯	无	N-甲基吡咯烷酮	0.34%	0.30%	图 1
P2	80%CaSiO ₃	18%聚丙烯酸钠	2%二甲基硅油	N-甲基吡咯烷酮	0.25%	0.30%	图 1
P3	98%Al ₂ O ₃	2%聚偏氟乙烯	无	N-甲基吡咯烷酮	0.10%	0.30%	图 1
N1	55% BaSO ₄	45%丁苯橡胶	无	超纯水	0.32%	0.42%	图 1
N2	10%PTFE	89%聚醚酰亚胺	1%异丙醇	超纯水	0.38%	0.42%	图 1
N3	55%TiO ₂	45%丁苯橡胶	无	超纯水	0.10%	0.42%	图 1

[0052] 实施例 2 锂离子电池的制备

[0053] 锂离子电池的隔膜为 8 μm 聚丙烯隔膜,电解液采用含 1M 的六氟磷酸锂电解液,溶剂为碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 1,2 丙二醇碳酸酯 - 1:1:1 (体积比) 的混合溶剂。

[0054] 将实施例 1 中制备得到的正极极片、隔离膜、负极极片依次叠放呈层状结构形成裸电芯,经过封装、注液、化成等工序,制成叠片式锂离子电池或卷绕式锂离子电池。

[0055] 锂离子电池的编号与电池种类、所采用的正极极片及所采用负极极片的关系,如表 2 所示。

[0056] 表 2

[0057]

电池编号	电池种类	正极极片编号	负极极片编号
S1	卷绕式	P1	N1
S2	卷绕式	P1	N2

S3	卷绕式	P2	N1
S4	叠片式	P2	N2
D1	卷绕式	P3	N3
D2	叠片式	P3	N3

[0058] 实施例 3 电池容量的测试

[0059] 从实施例 2 中所得的锂离子电池 S1 ~ S4 和 D1、D2 中分别取出 20 只按照进行室温容量测试,同一尺寸电池,不同组别的电池的容量平均值如图 3 所示。

[0060] 结合表 1 和图 3 数据,可以看出,采用本申请技术方案的 S1 ~ S4 组电池容量高于 D1、D2 组。由于 D1 和 D2 组采用的电极片中绝缘层中的固体绝缘材料为高硬度材料 Al_2O_3 (莫氏硬度 9 级)、 TiO_2 (莫氏硬度 6 ~ 7 级),在锂离子电池片压实工序中,由 Al_2O_3 和 TiO_2 制成的绝缘层,由于填充陶瓷颗粒较硬,不容易发生颗粒间滑移和颗粒破碎,导致绝缘层在压实工序中延伸率偏小,只有 0.1%。绝缘层与膜片之间的延伸率差导致了膜片边缘不平整,该不平整缺陷导致了电芯卷绕后界面不紧凑,最终影响了电池容量等性能。

[0061] 而本申请技术方案的 S1 ~ S4 组,采用的电极片中绝缘层中的固体绝缘材料为莫氏硬度为 2 ~ 5 的 $\gamma-AlOOH$ (莫氏硬度 3 级)、 $CaSiO_3$ (莫氏硬度 4.5 ~ 4.7 级)、 $BaSO_4$ (莫氏硬度 3.5 ~ 4 级) 和 PTFE (莫氏硬度 2 ~ 3 级),这些低硬度填充材料在压实工序中更容易发生颗粒间滑移,颗粒破碎,所得绝缘层延伸率较大 (0.25% ~ 0.38%),更接近于电极膜片的延伸率 (0.30% ~ 0.50%),得到极片边缘较为平整,制成的电芯界面紧凑,能有效发挥电池容量。

[0062] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

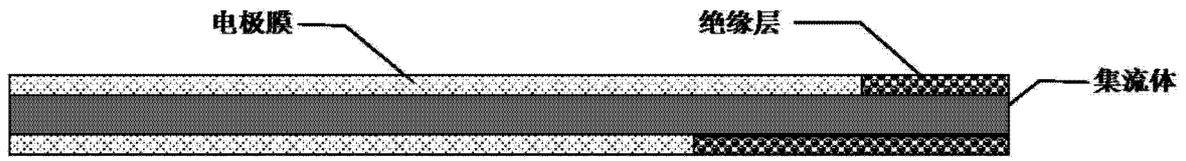


图 1

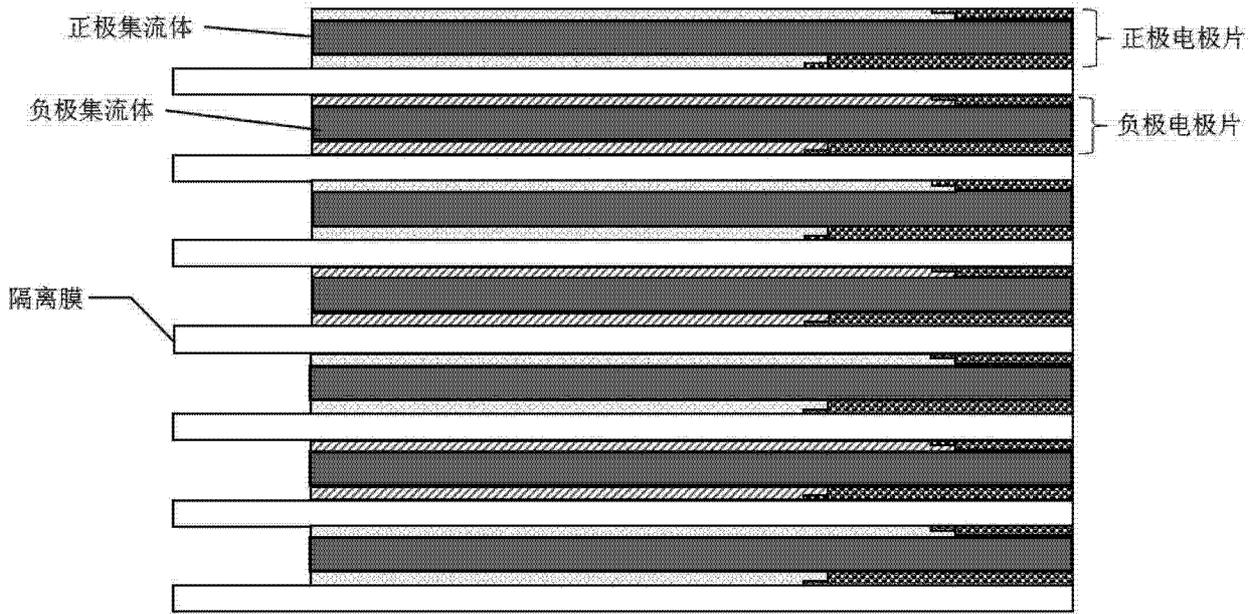


图 2

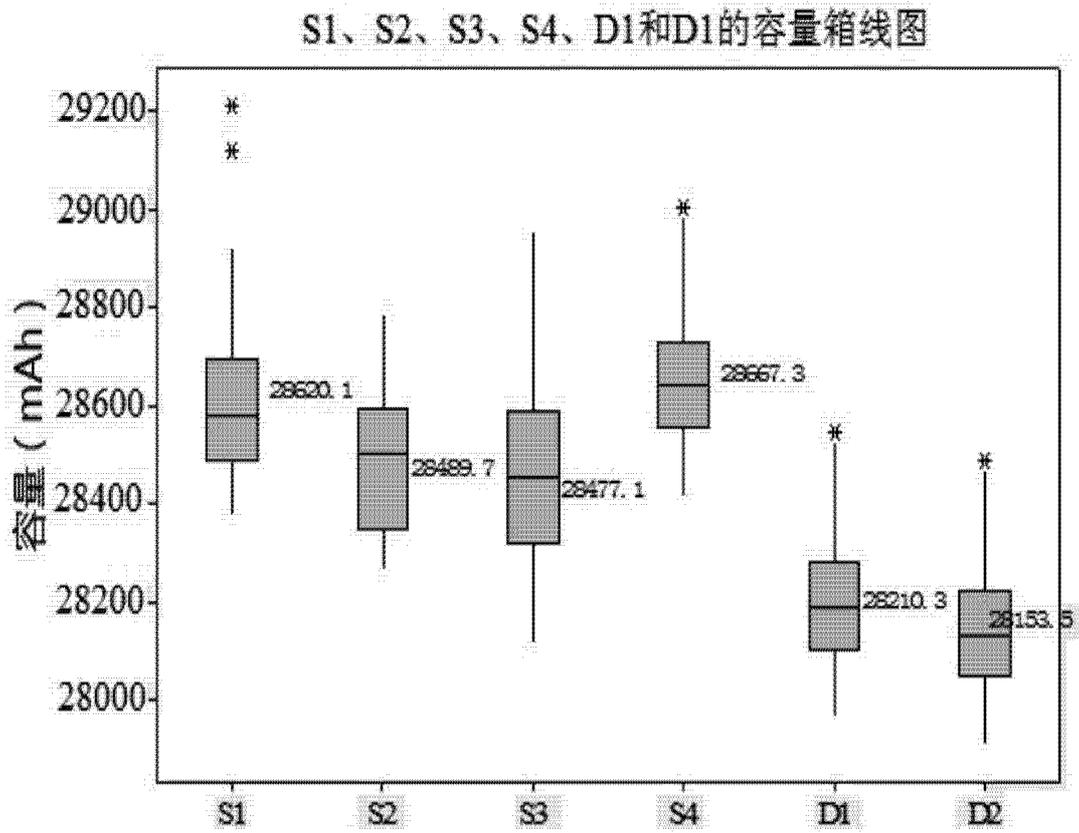


图 3